

Aus der prothetischen Abteilung
(Abteilungs-Direktor: Prof. Dr. K. Fuhr)
der Klinik und Poliklinik für Zahn-,
Mund- und Kieferkrankheiten
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

**RESTMONOMERBESTIMMUNG BEI EINIGEN
PROTHESEN-GIESSKUNSTSTOFFEN**

Inauguraldissertation
zur Erlangung der Würde eines Doktors
der Zahnheilkunde
der Hohen Medizinischen Fakultät Mainz

vorgelegt von
Peter Michael Dorn
aus Neustadt an der Weinstraße

1973

Mainz 1972

Aus der prothetischen Abteilung (Abteilungs-Direktor:
Prof. Dr. K. Fuhr) der Klinik und Poliklinik für Zahn-,
Mund- und Kieferkrankheiten der Johannes Gutenberg
Universität Mainz

RESTMONOMERBESTIMMUNG BEI EINIGEN
PROTHESEN-GIESSKUNSTSTOFFEN

Inauguraldissertation

zur Erlangung der Würde eines Doktors
der Zahnheilkunde der Hohen Medizinischen
Fakultät Mainz

vorgelegt von
Peter Michael Dorn
aus Neustadt an der Weinstraße

Mainz, 1972

Fachbereichsdekan : Prof. Dr. Dr. W. Ketterl

Referent : Prof. Dr. H. Marx

Korreferent : Prof. Dr. K. Fuhr



Tag der mündlichen Prüfung : 6. Juni 1973

M e i n e r M u t t e r

INHALTSVERZEICHNIS

	<u>Seite</u>
1) Einleitung und Problemstellung	1
2) Literatur	2
2.1) Theoretisches zum Restmonomer	2
2.2) Biologische Wirkungen des Restmonomers	4
2.3) Restmonomergehalt und physikalische Eigenschaften eines Polymerisates	7
2.4) Methoden zur Herabsetzung des Rest- monomeranteils	8
2.5) Nachweismethoden für Restmonomer	8
3) Untersuchungen	11
3.1) Untersuchte Gießkunststoffe	11
3.2) Herstellung der Probekörper	13
3.3) Entfernung von freiem Monomer aus dem Polymerisat	15
3.4) Vorversuch zur Untersuchung der Monomer- entfernungsmethode auf Vollständigkeit	16
3.5) Oxidative Titration (quantitative Analyse auf Monomer nach NOGARE, PERKINS und HALE)	19
3.6) Eichkurve zum Kaliumpermanganat-Verbrauch bei der Monomeroxidation (Vorversuch)	20
4) Ergebnisse in Tabellen	23
5) Statistik	28
6) Diskussion der Ergebnisse	30
7) Zusammenfassung	31
8) Literaturverzeichnis	32
9) Nachwort	36
10) Lebenslauf	37



Digitized by the Internet Archive
in 2026

1) Einleitung und Problemstellung

In den dreißiger Jahren traten zu den Kondensationskunststoffen die neuentwickelten Polymerisationskunststoffe, zu deren wichtigsten Vertretern für das Gebiet der zahnärztlichen Prothetik die Methacrylate wurden. Im Gegensatz zu ihren Vorläufern zeichneten sie sich durch Form-, Farb- und Mundbeständigkeit aus, so daß sie sich ihren Platz in der Prothetik sichern und den Kautschuk endgültig verdrängen konnten (10). Indessen war man ständig auf der Suche nach besseren Prothesenmaterialien und Verarbeitungsmethoden. Von den neueren Kondensationskunststoffen, wie Polyamide, Epoxide und Polycarbonate, haben sich eigentlich nur die Polycarbonate bewährt (4). Neue Verfahren, wie Spritzguß und Tiefziehen, werden wohl einer kleinen Anzahl von Speziallabors vorbehalten bleiben. Daher scheint eine Verbesserung der Acrylate und ihrer chemoplastischen Verarbeitungstechnik der Weg der Zukunft zu sein.

Mit der Gießkunststofftechnik ist eine neue Methode für die Herstellung von Prothesenbasen aus Polymethylmethacrylat entwickelt worden, die wahrscheinlich in Zukunft einen wesentlichen Platz in der zahnärztlichen Prothetik einnehmen wird. Es handelt sich dabei um ein Verfahren, bei dem die in Wachs modellierten Prothesen in einer Kuvette mit Doubliermasse eingebettet werden. Nach Entfernung des Wachses werden Eingußkanal und Entlüftungskanäle angelegt und der Hohlraum mit Gießkunststoff ausgefüllt. Polymerisiert wird in einem Überdruckgefäß. Danach kann sofort ausgearbeitet werden. Nach Angaben der Hersteller erhält man mit diesem zeit- und materialsparenden Verfahren Prothesen mit Materialeigenschaften, die denen eines guten Heißpolymerisates gleichkommen sollen.

Zur Beurteilung eines Prothesenkunststoffes in werkstoffkundlicher und klinischer Hinsicht ist unter anderem die Frage nach der Höhe des Restes an nicht auspolymerisiertem Monomer von Bedeutung.

Aufgabe dieser Arbeit ist es, den Residualmonomergehalt einiger Gießkunststoffe zu klären. Es handelt sich um die Materialien Duraflo-Porit, Ivocast, Palacast und Polycast.

2) Literatur

2.1) Theoretisches zum Restmonomer

Polymerisationsreaktionen bestehen aus der Vereinigung monomerer Moleküle ohne Ausschaltung von Atomen oder Atomgruppen (22). Das Monomer der Methylmethacrylate ist der Methacrylsäuremethylester. Er besitzt eine reaktionsfähige Doppelbindung, die durch Energiezufuhr aktiviert werden kann. Sie spaltet sich auf und initiiert unter Weitergabe der Aktivierungsenergie eine Polymerisations-Kettenreaktion, bis es durch Monomermangel, Verunreinigungen oder irgendein Hindernis zum Kettenabbruch kommt.

Bei der meist gebräuchlichen Verarbeitung, in der Stopf-Preßtechnik, werden nach dem chemoplastischen Verfahren die bereits fertig polymerisierten Kunststoffpulver mit der monomeren Flüssigkeit angeteigt. Das Monomer ist hierbei ein Lösungsmittel für das Polymer. Nach elektronenoptischen Untersuchungen (35) löst es zunächst die polymeren Kügelchen an ihrer Peripherie an. Die Zwickele zwischen den Kügelchen werden kleiner. Die darin eingeschlossene Flüssigkeit, bestehend aus Monomer und dem bereits aus der Kugeloberfläche gelösten Anteil, beginnt zu polymerisieren. Es kommt zur erwähnten Kettenbildung. Die Ketten sind in einer sogenannten Wattebauschstruktur angeordnet. Da das Monomer beim Polymerisationsvorgang nicht restlos polymerisiert wird, befinden sich (18) zwischen den Polymerfäden kürzere Ketten und Einzelmoleküle, außerdem unter besonderen Bedingungen Luft- und Wasserteilchen.

Der Restmonomergehalt wird angegeben als der prozentuale Anteil des nicht polymerisierten Monomers am Gesamtpolymerisat. Allgemeine, indirekte Anhaltspunkte für den Restmonomergehalt ergeben sich aus dem Molekulargewicht, welches bei Hochpolymeren nur als Durchschnittswert aufgefaßt werden kann, beziehungsweise aus dem Polymerisationsgrad. Das durchschnittliche Molekulargewicht ist umso kleiner je mehr monomere oder niedermolekulare Anteile vorhanden sind. Es hängt ab von der Polymerisationstemperatur und Dauer, der sogenannten Temperaturführung, von Art und Menge der Katalysatoren und wahrscheinlich vom Druck. Kurze Polymerisationszeit, hohe Temperatur und reichlicher Katalysatorgehalt haben rasche Polymerisation und niedrigen Polymerisationsgrad zur Folge.

Über den Verbleib des Restmonomers finden sich in der Literatur gegensätzliche Ansichten. Allgemein, zumindest im Prinzip anerkannt, scheint die Feststellung von S m i t h und B a i n s (31) zu sein, daß das Restmonomer im Polymerisat zum Teil in leichtlöslicher Form enthalten ist, zum Teil in nicht leichtlöslicher. Ersteres soll rasch ausgewaschen werden, zweites soll zwischen den Makromolekülen eingesperrt sein und keine pathologische Bedeutung haben. Nach S t e u e r (32) diffundiert infolge des zwischen Speichel und Methacrylat herrschenden unterschiedlichen osmotischen Druckes das Monomer durch die als permeable Membran aufzufassenden verschlungenen Fadenmoleküle. Die Monomerentweichung aus tiefer gelegenen Schichten ist nach S a n t o r i k (27) dadurch erleichtert, daß Wassereinwirkung die Struktur des "Harzes" verändert und es leicht anquellen läßt. A x e l s s o n (1) widerspricht der Behauptung von S m i t h und B a i n s (31), daß der größte Teil des Restmonomers in kurzer Zeit ausgewaschen werden kann. Z a c h a r i a s (37) sieht die Möglichkeit, daß Restmonomer an die Oberfläche einer Prothese gelangen kann, sinngemäß so: Kettengebundene Reste können nicht wie das Molekül einer niedermolekularen Flüssigkeit frei diffundieren durch Platzwechsel und Brown'sche Molekularbewegung, sondern müssen sich auf eine Art Diffusion innerhalb eines begrenzten Raumes beschränken. Das freie Restmonomer aber kann auf Grund der ungehinderten Diffusion - im Laufe von Monaten oder Jahren - das Polymerisat durchwandern und an die Oberfläche gelangen. Einschränkend muß man letztgenannter Theorie entgegenhalten, daß nach Untersuchungen über Diffusion, Absorption, Adsorption, Quellungserscheinungen, Dispersionskräfte und Dipolmomente bei Kunststoffen zumindest ein Teil vom Restmonomeren energisch vom Kraftfeld der Makromoleküle festgehalten wird (13). Eine Abscheidung der monomeren Teilchen oder ein Austausch ist dadurch niemals restlos möglich.

Wie dem auch sei, es steht fest, daß - besonders bei den Autopolymerisaten - ein gewisser Anteil Restmonomer an die Oberfläche eines Werkstückes gelangt und im Mund zu Gewebsreaktionen Anlaß geben kann.

2.2) Biologische Wirkungen des Restmonomers

Bei der Beurteilung der Gewebswirkung des Monomers kommen die Autoren zu sehr verschiedenen Ergebnissen. Wohl zum Teil deswegen, weil sich mechanische Insulte, chemisch-toxische Einflüsse oder gar allergisches Geschehen als Ursachen für Schleimhauterscheinungen nur sehr schwer voneinander trennen lassen. Die Beurteilungen sind oft nur vom klinischen Aspekt her begründet.

Unbestritten sind die schädlichen Wirkungen des reinen Monomers, wenn es in direkten Kontakt mit Geweben gebracht wird. Methylmethacrylat ist sowohl ein primärer Reizstoff als auch eine sensitivierende Substanz. Es wirkt reizerzeugend auf die Schleimhäute der Atmungswege und führt zu Dermatosen und Allergien (22).

Bei den Prothesenkunststoffen kommen als reizende Stoffe neben dem Monomeren auch Farbstoffe, Katalysatoren und Stabilisatoren in Betracht. Nach Kontakt- und Implantationsversuchen von S c h r ö d e r und C a s t a g n o l a (29) bewirken Pulver (Polymer), Farbstoffe, Inhibitoren und gut ausgehärtete Polymerisate keine Reaktion, Monomer (8) führt nach 24 Stunden direkten Kontaktes bei 16 von 20 Fällen zu erythemartigen Erscheinungen und zu Ulzeration. Epikutanproben von W e r n e r (36) ergaben, daß besonders die Polymerisationszwischenstufen (Monomer und kurze Ketten) zu Reizungen führen: Rötung und Quaddelbildung nach 72 Stunden.

Bei der Betrachtung speziell der Restmonomerwirkung auf die Mundschleimhaut ist es notwendig, andere komplexe Reizursachen mit zu berücksichtigen. H e r r m a n n (17) unterscheidet exogene und endogene Ursachen der sogenannten Prothesenstomatopathie. Von den exogenen Reizen stehen mechanische an erster Stelle. Von untergeordneter Bedeutung sollen stoffliche Reize sein, wie Monomer, Farbstoff, Reaktor und Stabilisator. Als endogene Ursache kann neben hormonellen oder Stoffwechselstörungen gelegentlich auch eine Allergie vorkommen. Da es hier aber kaum zur Ausbildung spezifischer Antikörper kommen dürfte, sollte man besser von Idiosynkrasie sprechen. Nach Untersuchungen von K ü h l (19) ist bei typisch allergisch auf Kunststoff reagierenden Patienten auch eine primäre Reaktion auf Monomer nachweisbar. F i n d e i s e n (11) beschreibt zwei Fälle echter

Allergie gegen zahnärztliche Prothesenmaterialien mit typischen Allgemeinerscheinungen, wie zum Beispiel Asthma bronchiale. S c h u b e r t h und M ü l l e r (30) warnen vor der Verlegenheitsdiagnose "Kunststoffallergie". Viele pseudoallergische Erscheinungen sind durch schlecht verarbeiteten Kunststoff bedingt. Hierauf weist die Mehrheit der Autoren hin. Auch H e n n i c k e (15, 16) warnt vor der voreiligen Allergiediagnose. Chemische Einflüsse, im wesentlichen unvollständige Polymerisation, sind oft ursächlicher Faktor für die Prothesenunverträglichkeit. Austausch des Prothesenwerkstoffes ist dabei meist nicht notwendig, was gegen Allergie spricht, sondern zum Beispiel nur Nachpolymerisation bei hoher Temperatur oder Neuankündigung unter peinlich genauer Einhaltung der Verarbeitungsvorschriften. Meist wird von den Autoren an dieser Stelle die Langzeitpolymerisation empfohlen. Neben der Kontaktallergie als seltenes Ereignis unterteilt H e n n i c k e (14) in mechanische, thermische, bakterielle und chemische Reize (Restmonomer als primär schädigender Stoff, Zusatzstoffe). Nach U h l i g (33) lassen sich keine Anhaltspunkte dafür gewinnen, daß die zumeist verdächtigten Stoffanteile des Polymethacrylates (Monomerreste, Beschleuniger- und Stabilisatorrückstände, Pigmente) potentielle Erzeuger bzw. Unterhalter der sogenannten Prothesenstomatitis sind. Es soll sich meist um Kontaktreaktionen der unnatürlich beanspruchten Mundschleimhaut handeln, die nicht so sehr von einem bestimmten Stoff verschuldet, sondern vielmehr der Existenz des Fremdkörpers Prothese an sich und seiner mechanischen Wirkungsweise zuzuschreiben sind. Restmonomer bewirkt höchstens in den ersten Tagen des Gebrauchs eine leichte Schleimhautirritation. Nach U h l i g hat es auch keinen Sinn, fertige Kunststoffprothesen nachzupolymerisieren, da die zu Unrecht verdächtigten Monomerreste weder beseitigt werden brauchen, noch überhaupt zu beseitigen sind. Nach L a n g e r (20) muß das bei der Polymerisation nicht gebundene Monomer als stark wirksames Zellgift angesehen werden, kann aber durch richtiges Mischverhältnis, verlängerte Polymerisationszeit und besondere Zusätze auf ein biologisch erträgliches Maß von 0,2 % herabgesetzt werden. Bei 100 Untersuchungen von Intoleranzfällen führt er 10 % auf Reizung durch Restmonomer und 10 % auf Überempfindlichkeitsreaktionen

gegen Kunststoff und seine Zusätze zurück. Speziell Schleimhautbrennen als Ausdruck der Unverträglichkeit war bei 1.500 angefertigten Prothesen in 30 Fällen festzustellen (21). Es handelt sich dabei um ein subjektives sehr lästiges Gefühl des Brennens an verschiedenen Schleimhautteilen, besonders aber an der Zunge. Es braucht nicht auf die Kontaktstellen mit dem Prothesenmaterial beschränkt zu bleiben, sondern kann sich z. B. auch auf Lippen und Rachen ausdehnen. L a n g e r sieht dafür nur in einem kleinen Teil der Fälle mechanische Ursachen. Häufiger lag eine allergische Reaktionslage vor gegen Acrylat oder dessen Zusätze oder es bestand eine zwar minimale aber konstante Reizung durch das Restmonomer. M o h r (24) gibt als Reaktionsprodukte chemisch-toxischer Schädigung durch das Monomer in Kunststoffprothesen pathologische Zustandsbilder an. Durch selbsthärtende Materialien mit viel freiem Monomer werden folgende akuten Veränderungen ausgelöst: Intrazelluläres Oedem, starke Verquellung und Hyalinisierung der Hornschicht, Nekrobiose und Nekrose der Schleimhautepithelien, Blasenbildung im Epithel, Akanthose der Mukosa, starke Kokkenbesiedelung der verquollenen Hornschicht, unspezifisch-entzündliche Infiltration der Submukosa, starke Veränderungen der Basalzellen. W a n n e n m a c h e r (34) gibt klinische objektive und subjektive Symptome der Prothesenstomatopathie an: Rötung, teilweise weißlich verfärbte Mucosa, Quellung und Druckempfindlichkeit der Schleimhaut, Hitzegefühl und Brennen, gestörter Speichelfluß, Sensibilitätsstörungen an der Zungenspitze, mangelhafte Kaufunktion als Folgeerscheinung. In extremen Fällen erfaßt die Alteration auch Periost und Knochen. An sehr umfangreichem Material (1.248 Prothesen) fand Wannenmacher in 10 % der Fälle solche Reizungen durch grobe mechanische Ursachen hervorgerufen. Bei 30 % bestanden keine mechanischen Wirkungsmöglichkeiten. Er erklärt dies durch ein Ursachenkollektiv kombinierter Reizwirkung von Monomeren, Restmonomeren, allergischen Kontaktwirkungen und vor allem Wärmestauung. Isolierte, mögliche Wirkungen von Monomer und Restmonomer sind folgende: Bei direkter Unterfütterung austretendes Monomer führt zu Verätzung und regelrechter Epitheldesquamation, zu Schleimhautnekrosen verschiedenen Grades. Auch das R e s t m o n o m e r e führt nach Wannenmacher zu Schleimhautalterationen mit den Ausmaßen derer bei akuter Stomatitis.

Die verschiedenen Meinungen sind schwer auf einen Nenner zu bringen. Es fehlen eindeutige Aussagen etwa über die schädlichen Konzentrationen des Restmonomers, insbesondere ob gut auspolymerisierte Prothesen nun doch schädigen können oder nicht, ob sie dies generell tun oder eine sehr spezielle persönliche Disposition Voraussetzung ist. Die Unklarheiten sind verständlich angesichts der Schwierigkeit, klinische Bilder ursächlich abzuklären. Außerdem sind wirklich umfangreiche authentische Erhebungen nur vereinzelt erfolgt. Auf jeden Fall wird man gut daran tun, den Prozentsatz an Restmonomer so gering wie möglich zu halten. Dies ist auch in Hinsicht auf die mechanischen Eigenschaften der Prothesen von Bedeutung.

2.3) Restmonomergehalt und physikalische Eigenschaften eines Polymerisates

Spielten bei den biologischen Wirkungen des Restmonomers nur die tatsächlich austretenden Mengen eine Rolle, so fällt hier doch der gesamte enthaltene Prozentsatz ins Gewicht. Die Gesamtrestmonomerwerte betragen nach den übereinstimmenden Angaben vieler Autoren für Autopolymerisate 2 % bis 6 %, für die üblichen Heißpolymerisate unter 1 %.

Allgemein kann man sagen, daß niedriger Polymerisationsgrad und damit erhöhter Restmonomergehalt eintreten bei kurzer Polymerisationszeit, hoher Temperatur und hohem Katalysatorgehalt (18). Vergrößerung des monomeren Anteils beim Anmischen hat auch erhöhten Restmonomergehalt zur Folge. K ü h l (19) fand dagegen keine ins Gewicht fallende Abhängigkeit des Restmonomergehaltes vom Mischungsverhältnis.

Untersuchungen von C a u l , S w e e n e y und P a f f e n b a r g e r (6) zeigten: In dem Maße, in dem überschüssiges Monomer auftritt, nehmen physikalische Eigenschaften, wie Elastizitätsmodul und Volumenbeständigkeit, ab. Restmonomer verringert die Härte, was als Plastifizierungseffekt bezeichnet wird (18, 37). Es führt zu verminderter Wärmefestigkeit (18) und zu Spannungskorrosion (9) mit Bildung kleiner Risse in der Oberfläche und nachfolgender Bruchgefahr. Nach P a s s o w (26) bewirkt das Restmonomer zunächst erhöhte Prothesenelastizität

und dann, wenn es nach vier bis sechs Monaten "verdunstet" ist, erhöhte Bruchgefahr. Er faßt das Restmonomer als Lösungsmittelrest auf und vergleicht mit der elastifizierenden Wirkung des Lösungsmittelrestes bei "Uhu"-Klebstoffen oder Lacken. Nach Verschwinden des Lösungsmittelrestes "Restmonomer" kommt es zu Verspannungen.

Zur Herabsetzung des Restmonomers auf ein Minimum oder zur nachträglichen Unschädlichmachung sind Verfahren angegeben:

2.4) Methoden zur Herabsetzung des Restmonomeranteils

Von den meisten Autoren werden langdauernde Polymerisationsverfahren empfohlen (18, 32, 34, 37) oder Nachpolymerisation, zum Beispiel (16) drei Stunden bei hundert Grad Celsius oder (9) eine ganze Nacht bei hundert Grad. Oft konnten Prothesenunverträglichkeiten durch solche Maßnahmen geheilt werden. P a s s o w (26) bindet das nicht umgesetzte Monomer durch Lösung von 3 % Polyvinyläther im Monomer. Er besitzt eine polymerisierbare Vinylgruppe. S c h n e i l l und B e c k e r (28) binden das Restmonomer durch Mischpolymerisation mit Butadien, dessen Homologen beziehungsweise Derivaten.

Eine einfache Methode zur nachträglichen Entfernung des Restmonomers aus den oberflächlichen Schichten einer Prothese stellt die Lagerung in oxidierenden Lösungen dar, zum Beispiel in 0,1 normaler Kaliumpermanganatlösung (16, 32). Der Methacrylsäuremethylester wird unter Braunsteinbildung (MnSO_4) oxidiert und zerstört.

2.5) Nachweismethoden für Restmonomer

B a u e r (2) gibt eine Schnellmethode an zur Bestimmung der Vollständigkeit der Polymerisation von "Methacrylharzen". Es ist eine qualitative Probe: Der Methacrylharzprüfkörper wird in ein Glycerinbad von 170 - 175 Grad eingetaucht. Ein nicht durchpolymerisiertes Produkt zeigt bereits nach 10 - 15 Sekunden Tauchzeit die Bildung einer großen Zahl kleiner Blasen an der Oberfläche des Prüfkörpers. Ein vollständig polymerisiertes Material ergibt auch bei stundenlanger Ausdehnung der Prüfung keine Blasen. Tritt Blasenbildung nach mehr als 30 Sekunden auf, so ist der

Gehalt an monomeren Ester so gering, daß nach bisheriger Kenntnis keine besonderen Nachteile zu erwarten sind. Die Temperatur des Glycerinbades ist deshalb so gewählt, weil das bei 100,3 Grad siedende Monomer erst nach Erwärmen des Polymerisates auf sein Erweichungsintervall (160 - 200 Grad) an die Oberfläche durchtreten kann. Um verfälschte Ergebnisse zu vermeiden, muß die Probe wasser- und luftfrei hergestellt sein.

Durch J a n k e (18) erfolgte ein Ausbau der Bauer-Probe zum quantitativen Nachweis. Die Methode besteht aus:

1. Austreiben von Wasser, Luft und Monomer aus der Probe
2. Austreiben von Wasser und Luft bei gleichzeitiger Lösung des Monomers in der Eintauchflüssigkeit.

Durch Vergleich der Volumina und Umrechnung anhand der allgemeinen Gasgleichung ergibt sich das Volumen an Monomergas.

Die Methode von C a u l und S c h o o n o v e r (5) prüft auf Polymerisationsvollständigkeit. Sie basiert auf einer Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes beziehungsweise der Zahl der Doppelbindungen. Wijs-Lösung (Jodmonochlorid) reagiert mit der Doppelbindung. Der Überschuß wird mit Natriumthiosulfat titriert.

S a n t o r i k (27) erfaßte den flüchtigen Monomeranteil durch Bestimmung der Gewichtsabnahme von Autopolymerisatmustern im Vakuumexsikkator über einen längeren Zeitraum.

Nach C a u l , W a l l und A c q u i s t a (7) ergibt die Bestimmung flüchtiger Substanz durch Gewichtsverlust höhere Werte, als es dem Gehalt an Monomer entspricht. Es wurde ein Trockengefrier-Sublimationsverfahren entwickelt, bei welchem das Sublimat auf Monomer analysiert wird durch Infrarotspektrometrie.

S m i t h und B a i n s (31): Die Probe wird in Eisessig gelöst, das Polymer ausgefällt und abfiltriert. Dann erfolgt quantitative Monomerbestimmung durch Bromanlagerung.

H e n k e l (13) untersuchte die Dauerabgabe von Monomer aus Proben an destilliertes Wasser und wollte so den Bedingungen im Mund näherkommen. Die Analyse auf Monomer erfolgte in Anlehnung an N o g a r e , P e r k i n s und H a l e .

N o g a r e , P e r k i n s und H a l e (21) untersuchten verschiedene Reaktionen der Doppelbindung, um eine quantitative Bestimmungsmethode darauf aufzubauen. Die Proben wurden in Eisessig aufgelöst. Versuche, Polymethylmethacrylat direkt in Essigsäure und Essigsäure-Wasser-Lösungen zu hydrogenieren, ergaben regellose Ergebnisse aufgrund des Vorhandenseins mehrerer reduzierbarer Substanzen.

Addition von Quecksilberazetat gelang nicht, vermutlich weil das Monomer kein alpha-Wasserstoffatom enthält. Auch Halogenierung war wirkungslos in Essigsäure-Wasser-Lösung.

Bei Behandlung endungesättigter Verbindungen mit Kaliumpermanganat entsteht Formaldehyd. Die Formaldehydwerte zeigten keine lineare Beziehung zum Methacrylsäuremethylester, als man mit dieser Methode eine Monomerbestimmung versuchte. Es wurde dabei aber festgestellt, daß das Volumen an Kaliumpermanganatlösung bei Vorhandensein von Perjodsäure proportional zur untersuchten Monomermenge ist.

Das oxidative Titrationsverfahren von N o g a r e , P e r k i n s und H a l e beruht auf dieser Beobachtung. Es wurde bei der vorliegenden Arbeit angewandt.

3) Untersuchungen

3.1) Untersuchte Gießkunststoffe (verarbeitete Materialien)

Die Gießkunststoffe müssen zwischen den Heiß-Polymerisaten und den Autopolymerisaten eingestuft werden. Sie werden in etwa einer halben Stunde unter Überdruck polymerisiert, bedürfen aber eines Wärmestoßes von circa 45 Grad. Es handelt sich um Acrylate, die u. a. dahingehend entwickelt wurden, daß sie für den Gießvorgang dünn angerührt werden können. Bei dem Material "Duraflow-Porit" zum Beispiel (12) wurde dies durch Abänderung der Monomerformel erreicht. Es ist anzunehmen, daß auch ein spezielles Katalysatorsystem entwickelt worden ist. Die Gießkunststoffe sollen mechanische Werte aufweisen, die mit denen guter Heißpolymerisate vergleichbar sind. Palacast zum Beispiel erfüllt nach näheren Angaben des Herstellers die FDI-Norm Nr. 3 gut. Nach Prüfmethoden der Kunststoffindustrie (Biegefestigkeit, Dauerbiegefestigkeit, Schlagzähigkeit) ist es dem Paladon 65 zum Teil überlegen. Auch die Paßgenauigkeit (Volumenkonstanz, Formveränderung) soll mit Heißpolymerisaten vergleichbar sein nach Angaben über Palacast und Duraflow-Porit (12).

Eine gute Paßgenauigkeit ist für die Gießkunststoffe auch von theoretischen Erwägungen her zu vermuten. Bezüglich ihrer durchweg geringen Polymerisationstemperatur von ca. 45 ° sind sie mit Kaltpolymerisaten vergleichbar. Nach Untersuchungen von Marx (23) ist bei einem Kaltpolymerisat der dorsale Randspalt bei Oberkieferplatten im Bereich der A-H-Linie im Vergleich zu Heißpolymerisaten verschwindend klein und somit die Paßform hervorragend. Dies findet seine Erklärung in der niedrigen Polymerisationstemperatur und der entsprechend minimalen Abkühlungskontraktion. Die Polymerisationsschrumpfung, eine spezifische, unvermeidbare Eigenschaft der Polymethacrylate, hat einen offenbar geringeren Einfluß auf die Paßgenauigkeit. Sie variiert zwischen Warm- und Kaltpolymerisaten entsprechend dem unterschiedlichen Anmischungsverhältnis von Monomer und Polymer und dem erzielten Polymerisationsgrad.

Die Polymerisationsschrumpfung dürfte also bei den Gießkunststoffen mit ihrem hohen Monomeranteil beim Anmischen für die Paßgenauigkeit von größerer Bedeutung sein, wird aber wohl durch den günstigen Effekt der geringen Abkühlungskontraktion überlagert. Dies sind aber nur Vermutungen. Untersuchungen über die Paßgenauigkeit der Gießkunststoffe sind im Gange.

Für den hier interessierenden Restmonomergehalt lassen sich vergleichsweise hohe Werte vermuten.

Es wurden auf Restmonomer untersucht die Materialien:

- 1) I v o c a s t (Ivoclar)
- 2) D u r a f l o w - P o r i t
(Myerson Tooth Corporation)
- 3) P a l a c a s t (Kulzer)
- 4) P o l y c a s t (Austental)

Die Kunststoffe wurden genau nach den Vorschriften der Hersteller verarbeitet. Hier die wichtigsten Daten:

Material	Mischungsverhältnis	Poly- meris.- Temp. (°C)	Poly- meris.- Druck (atü)	Polymeris. Zeit (Min.)
Ivocaast	11:20,5/hier: 5:9,3	45 (+ 5)	ca. 3	mindest. 30
Duraflow- Porit	12:21/ hier: 5:8,75	45	1,4	30
Palacaast	12,5:18/hier: 5:7,2	50 - 55	2 - 3	40
Polycast	50:80 /hier: 5:8	43 - 45	1,6	30
<u>Doublriermasse:</u>	W i r o d o u b l e (Herbst)			
<u>Klivette:</u>	Myerson Tooth Corporation			

3.2) Herstellung der Probekörper

Die Probekörper wurden analog der Herstellung von Prothesen durch das Gießverfahren angefertigt: Dazu wird eine Spezialküvette benötigt (Abb. 1). Das Modell mit der ausmodellierten Prothese in Wachs wird auf die Mitte des Küvettenbodens gestellt. Die verflüssigte Doubliermasse wird neben das Modell in die Küvette gefüllt bis es von der Masse bedeckt ist. Es wird der Küvettendeckel aufgesetzt und vollends aufgefüllt. Die Küvette wird in einem Bad fließenden Leitungswassers gekühlt bis zur Verfestigung der Doubliermasse. Dann folgt Entfernung der Küvettenbodenplatte und des Gipsmodells, Abbrühen des Gipsmodells und der Zähne. Man hat nun eine Doubliermassenhohlform vor sich, zu der mit Schneidekanülen von 7 und 10 mm Durchmesser Gießkanal und Entlüftungskanäle gebohrt werden, durch den durchlöcherten Innenring und die Doubliermasse hindurch. Die Zähne werden in die Doubliermasse zurückgesetzt, und die Hohlform wird durch Einsetzen des Gipsmodells abgeschlossen. Nach Verschluss der Küvette durch Wiederaufsetzen der Bodenplatte und Anbringen von Klammern wird bei aufrechtstehender Küvette Kunststoff durch den Gießkanal eingebracht. - Bei Polycast muß jetzt noch zweimal eine Minute geschleudert werden. - Anschließend erfolgt Polymerisation in einem Drucktopf, der zur Aufrechterhaltung einer bestimmten Temperatur einige Zentimeter hoch mit entsprechend heißem Wasser gefüllt ist.

Für die Herstellung der Probekörper wurde aus Messing ein Modell angefertigt. Es besteht aus einem Grundplättchen (1 in Abb. 2) mit senkrecht und diagonal dazu aufgelötetem (2 in Abb. 2) Plättchen mit den Maßen 30 mm auf 20 mm auf 3 mm, das sind die Maße des späteren Kunststoffprobekörpers. Genau dem Grundplättchen gleich wurde ein zweites Messingplättchen gefeilt (3 in Abb. 2). Wie ein Prothesenmodell wird auch das Probekörpermodell (1 + 2) auf die Küvettenbodenplatte aufgesetzt und mit Doubliermasse eine Hohlform davon hergestellt. Nach Bohrung des Guß- und Entlüftungskanals wird die Hohlform durch das Deckplättchen (3) nach außen abgeschlossen. Es paßt genau in den von (1) ausgesparten Raum. In Kunststoff erscheint dann nur das Plättchen (2).



Abb.1: Spezialküvette für Gießkunststoffe (Myerson)

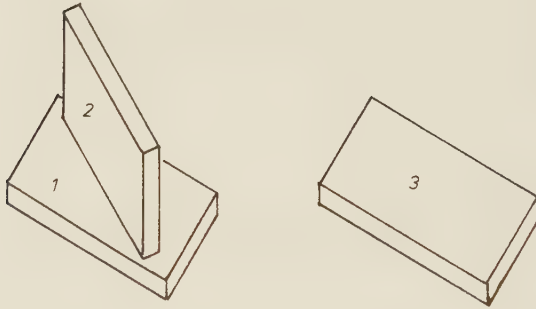


Abb.2: Modell zur Probekörperherstellung

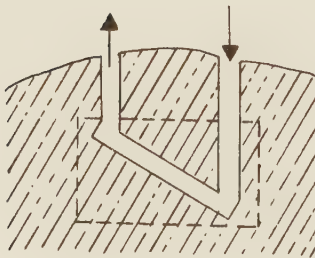


Abb.3: Querschnitt durch die Doubliermasse beim Gießvorgang

Das Plättchen (2) wurde deshalb diagonal auf das Grundplättchen (1) aufgelötet, damit die davon erzeugte Hohlform in der Doubliermasse automatisch schräg nach oben zu liegen kommt. Beim Gießvorgang wird dadurch sicheres Entweichen der Luft erreicht und Blasenbildung im Kunststoff vermieden (Abb. 3).

Zum Anmischen des Kunststoffes wurde das Pulver durch Wägen auf der Analysenwaage dosiert, die Flüssigkeit durch pipettieren mit einer 5-ml Vollpipette.

Die Ausmaße des Kunststoffprobeplättchens wurden dem Rauminhalt nach so gewählt, daß nach Wegfall der Teile, an denen die Gußkanäle ansetzen, die Probe ungefähr ein Gramm wiegt; das ist die Masse, die später bei der Analyse auf Restmonomer benötigt wird.

Die Form des Probekörpers als Plättchen wurde gewählt, weil sich dies später vor der Analyse in einfacher Weise durch eine Kneifzange zerkleinern läßt. Andere Zerkleinerungsmethoden wären mit Hitzeentwicklung verbunden. Dies könnte Einfluß auf den sich ergebenden Restmonomergehalt nehmen im Sinne einer Verminderung.

Eine konstante Form überhaupt ist außer aus Gründen der Herstellungsrationalisierung deshalb notwendig, damit Körper gleicher Oberfläche erhalten werden. Es ist bekannt, daß an der Oberfläche eines Polymerisates andere Restmonomerkonzentrationen vorliegen als im Inneren, und zwar etwas kleinere. Diese Relationen sollten konstant gehalten werden (25).

Es wurden pro Material 15 Probekörper angefertigt, wohl ausreichend für eine statistische Auswertung.

3.3) Entfernung von freiem Monomer aus dem Polymerisat (nach N o g a r e , P e r k i n s , H a l e , 21)

Die Kunststoffprobekörper wurden nach circa zweitägiger Lagerung bei Zimmertemperatur mit einer Kneifzange zerkleinert. Die Menge von etwa 1 Gramm Polymerisat wurde jeweils auf $\pm 0,001$ Gramm genau abgewogen. In einem Erlenmeyer-Kolben mit geschliffenem Stopfen wurde das Material mit 40 ml Eisessig versetzt und auf einer Schüttelvorrichtung angebracht, bis sich die Probe aufgelöst hatte. Dies dauerte bei den untersuchten Kunststoffen länger

als erwartet. Es mußten dafür circa 14 Tage angesetzt werden. Die Auflösung zeigte sich an durch zunehmende rosa-Verfärbung des Eisessigs durch den zusammen mit dem Polymer herausgelösten Farbstoff. Etwa noch erhaltene Reste unaufgelöster geformter Teilchen zerfielen bei energischem Schütteln. Zum Schluß war allenfalls noch ein den Kolbenboden bedeckender Schlamm kleinster nicht gelöster Teilchen vorhanden, vermutlich unauflösbarer Vernetzer oder Kopolymerisatanteile. Als besonders schwer auflösbar erwies sich das "cross-linked"-Material D u r a f l o w - P o r i t .

Danach wurden nach sorgfältiger Kühlung in Eiswasser (zur Vermeidung von Verlusten) 25 ml aqua dest. zugegeben und dadurch das Polymer gefällt. Nach weiterer Kühlung wurde der Erlenmeyer-Kolben mit einem einfachen Destillierapparat mit Gegenstromkühlung verbunden. Die Destillationsrate betrug 2 - 4 ml pro Minute, das aufgefangene Destillat 20 - 25 ml. Es wurde aufgefangen in einem graduierten 25-ml-Zylinder, der in einem Eisbad stand und sofort nach der Destillation mit einem Verschlußstopfen versehen wurde. Das Destillatvolumen wurde auf 0,1 ml genau registriert. Nach jedem Destilliervorgang wurde der Destillierkolben durch Destillation von Aqua dest. von etwa vorhandenen Monomerspuren befreit.

3.4) Vorversuch zur Untersuchung der Monomerentfernungsmethode auf Vollständigkeit

Die Genauigkeit der angewandten Destillationsmethode sollte für den speziellen Fall dieser Untersuchungen geprüft werden. Am Beispiel eines der untersuchten Gießkunststoffmonomere (P a l a c a s t) sollte festgestellt werden, ob die praktisch quantitative Monomerwiedergewinnung gelingt, wenn Lösungen mit bekannten Monomerkonzentrationen destilliert werden.

Für Gesamtmonomermengen zwischen 5 und 50 mg soll sich nach N o g a r e , P e r k i n s und H a l e (25) die Genauigkeit der Methode um $\pm 4,8\%$ bewegen bei einer Durchschnittswiedergewinnung von 98 % des eingesetzten Monomers. Dabei ist es von Bedeutung, wieviel Destillat man auffangen muß, um das Monomer annähernd vollständig zu erfassen. Dies soll bei ungefähr 20 ml der Fall sein. In eigenen Versuchen wurde mehrfach eine bekannte Menge Monomer wie die Proben mit 40 ml Eisessig und 25 ml Aqua dest. versetzt und destilliert. Verschiedene Volumina Destillat

wurden aufgefangen und auf Monomer analysiert. Als bekannter Monomerwert wurden 40 mg gewählt. Das ist, wie sich zeigen wird, ungefähr der Wert um den herum alle untersuchten Probenwerte schwanken.

Aus der graphischen Darstellung (Abb. 4), bei der wiedergewonnenes Monomer gegen aufgefangenes Destillatvolumen aufgetragen ist, ersieht man, daß im Bereich von 20 ml bis 25 ml aufgefangener Destillatvolumina eine praktisch quantitative Isolierung des Monomers gelingt. Bei den Analysen sind die Destillatvolumina auch in diesem Bereich gewählt worden.

aufgefangenes Destillat (ml)	5	10	15	20	25
Wiedergewinnung bei 40 mg einge- setztem Monomer (mg)	24	32	36	37,5	38
Wiedergewinnung (%)	60	80	90	93,75	95

Tabelle 1

Wiedergewinnung von Methylmethacrylat-Monomer (Palacast)
bei Destillation von Essigsäure-Wasser-Lösungen

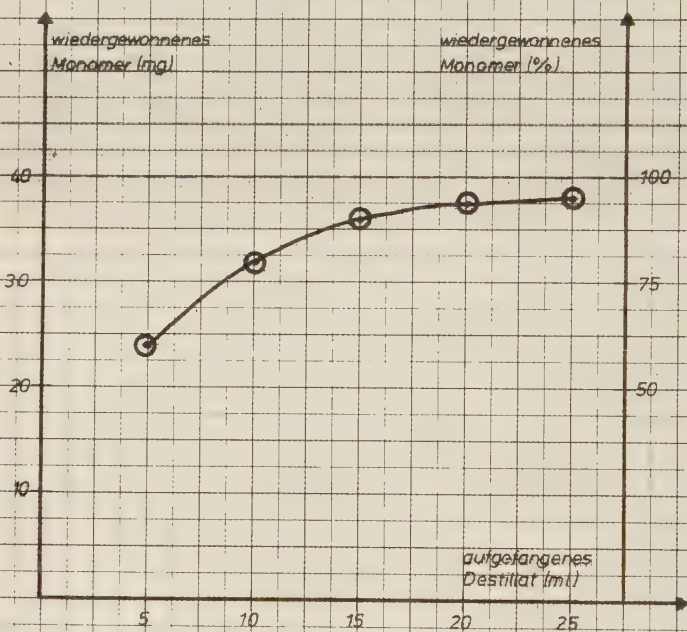


Abb 4. Wiedergewinnung von Methylmethacrylat-Monomer (Palacast) bei Destillation von Essigsäure-Wasser-Lösungen.

3.5) Oxidative Titration

Die oxidative Titration wurde von N o g a r e , P e r -
k i n s und H a l e (25) als Methode entwickelt zur quan-
titativen Analyse auf Methylmethacrylat, Styren und Acrylonitril.

Reagentien: Kaliumpermanganat 0,1 n standardisiert,
verdünnt auf 0,01 n
Schwefelsäure in 1:1 wässriger Lösung
Perjodsäure 20 %, täglich frisch angesetzt.

Verfahren: 5 ml Schwefelsäure und 1 ml Perjodsäure werden im
Eisbad sorgfältig gekühlt. Danach pipettiert man aus einer Voll-
pipette unter raschen Drehbewegungen des Testglases ein bestimm-
tes Volumen Destillat dazu, welches nicht mehr als 6 mg Monomer
enthalten soll. Dann wird mit Kaliumpermanganat titriert. Das
analysierte Destillatvolumen soll deshalb nicht mehr als 6 mg
Monomer enthalten, weil die sonst massiv auftretenden gelblichen
Reaktionsprodukte das Permanganatrosa am Titrationsendpunkt
überdecken würden. KMnO_4 wirkt bekanntlich in saurem Milieu oxi-
dierend in der Weise, daß das Mangan von der elektrochemischen
Wertigkeit + 7 übergeht in +2-wertiges Mangan des Mangansulfates,
welches einen gelblichen Farbton aufweist und deshalb auch Braun-
stein genannt wird. Bei den hier vorliegenden Versuchen wurde
ein Destillatvolumen von 0,5 ml jeweils analysiert, welches eine
gute Beurteilung des Titrationsendpunktes zuließ, da die darin
enthaltenen Monomermengen bei den untersuchten Gießkunststoffen
durchweg im Bereich von 1 mg lagen, wie Vorversuche ergaben.

Bei der oxidativen Titration wird ein bestimmtes zu bestimmen-
des Volumen Kaliumpermanganatlösung zur Oxidation des Monomers
verbraucht und dabei entfärbt. Titriert wird bis zum ersten
Permanganat-Rosa, das nicht entfärbt wird und für eine Minute
bestehen bleibt. Wegen der Schwierigkeit, den Endpunkt der
Titration durch subjektive Beurteilung eines Farbtons exakt
bestimmen zu können, wurde pro Probe vier mal titriert und der
Mittelwert der verbrauchten Volumina an KMnO_4 -Lösung gebildet.

Zuletzt muß noch ein Reagentien- oder Lösungsmittelblindwert bezüglich Permanganatverbrauch ermittelt werden. Er erwies sich als so minimal (Farbumschlag schon nach 1 Tropfen 0,01 n KMnO_4), daß er vernachlässigt werden konnte.

Der Monomergehalt einer Probe ergibt sich aus der Formel:

$$\text{Monomer (\%)} = \frac{(\text{ml KMnO}_4 - \text{ml Blindwert}) \times N \text{ KMnO}_4 \times C \times \frac{B}{A}}{\text{Probengewicht (g)} \times 10}$$

N = Normalität

A = ml titriertes Destillat

B = ml aufgefangenes Destillat

C = mg Methylmethacrylatmonomer pro Milliäquivalent KMnO_4

Der Faktor C beträgt nach den Autoren der Methode für Methylmethacrylatmonomer 21,7 (mg/mÄq.). Er wurde für die untersuchten Kunststoffe neu festgesetzt durch Aufstellen einer Eichkurve, die eine Beziehung herstellt zwischen Gießkunststoffmonomermengen und verbrauchten Milliäquivalenten Kaliumpermanganat.

3.6) Eichkurve

Genau 1,000 Gramm pures Monomer wird bis zu 250 ml mit 1:1 Wasser - Essigsäure - Lösung verdünnt. Jeder ml der Lösung enthält dann 4 mg Monomer. Verschiedene genau abgemessene Volumina dieser Lösung werden mit 0,01 n KMnO_4 - Lösung titriert. Es wird aufgetragen mg Monomer gegen mÄq. KMnO_4 . Der reziproke Steigungsfaktor der sich ergebenden linearen Beziehung ergibt den Faktor C. Der Titrationsendpunkt ist aus oben erwähnten Gründen bei kleinen Monomermengen genauer zu erkennen. Es wurden daher sehr kleine Monomermengen titriert.

Alle untersuchten Monomere zeigten den gleichen Kurvenneigungswinkel. Der Faktor C ergab sich zu 21,73 mg/mÄq. Bei 4 mg ergab sich eine Abweichung von dem linearen Zusammenhang. Wegen des hier schon unsicher zu erkennenden Farbumschlages am Titrationsendpunkt wurde übertitriert. Zu hohe KMnO_4 - Werte wurden erhalten.

Monomer (mg)	0,5	1	2	4
KMnO_4 (ml)	2,3	4,6	9,2	19,1
KMnO_4 (mÄq.)	0,023	0,046	0,092	0,191

Tabelle 2

Titration bekannter Monomermengen für Eichkurve

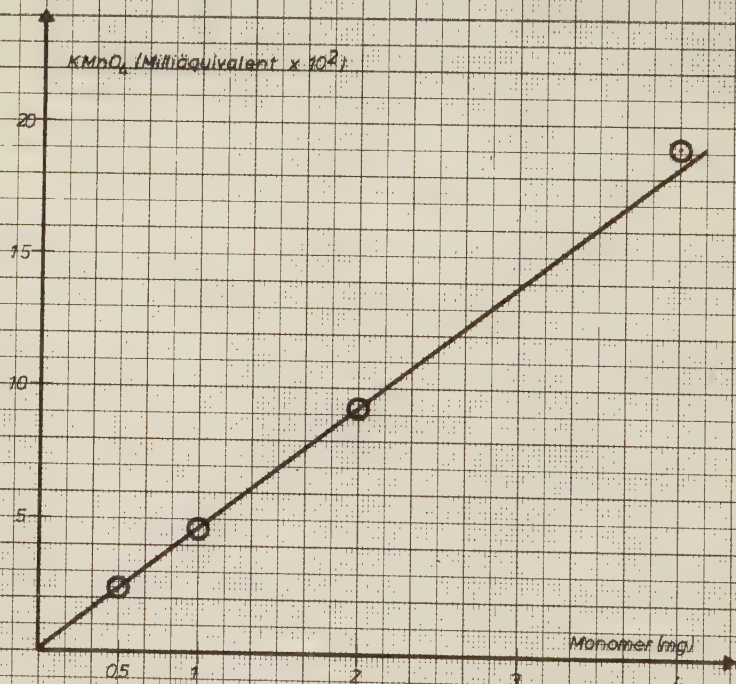


Abb. 5: Eichkurve

4) Ergebnisse in Tabellen

Tabelle 4: D u r a f l o w - P o r i t

Probe Nr.	Proben- gewicht (g)	aufge- fangenes Destil- lat (ml)	ml 0,01 n KMnO ₄	ml 0,01 n KMnO ₄ (Mittelwert)	% Monomer
1	1,0002	21,2	2,85/2,95 2,90/2,90	2,90	2,67
2	1,0002	23,2	3,00/2,95 2,90/2,90	2,94	2,96
3	1,0000	21,2	3,30/3,40 3,35/3,30	3,34	3,07
4	0,9997	21,5	3,20/3,25 3,15/3,20	3,20	2,99
5	1,0001	21,8	3,00/2,95 2,90/2,90	2,94	2,78
6	1,0000	22,6	2,65/2,60 2,55/2,60	2,6	2,55
7	1,0000	22,0	3,00/3,05 3,10/3,00	3,04	2,90
8	1,0000	25,7	2,75/2,70 2,60/2,60	2,66	2,97
9	1,0001	22,1	3,40/3,30 3,35/3,30	3,34	3,20
10	1,0001	21,0	3,50/3,40 3,40/3,45	3,44	3,13
11	1,0001	20,9	3,30/3,30 3,35/3,25	3,30	2,99
12	0,9997	20,6	2,95/2,90 3,00/2,90	2,94	2,63
13	1,0000	21,7	3,25/3,40 3,20/3,35	3,30	3,11
14	1,0000	20,6	3,30/3,25 3,35/3,30	3,30	2,95
15	1,0002	22,1	3,10/3,05 3,05/3,05	3,06	2,94

Tabelle 4:

I v o c a s t

Probe Nr.	Proben- gewicht (g)	aufge- fangenes Destil- lat (ml)	ml 0,01 n KMnO ₄	ml 0,01 n KMnO ₄ (Mittelwert)	% Monomer
1	1,0000	22,0	4,40/4,55 4,40/4,50	4,46	4,26
2	1,0000	22,8	4,15/4,15 4,10/4,00	4,10	4,06
3	0,9999	24,5	4,15/4,25 4,15/4,20	4,19	4,45
4	0,9999	21,8	4,35/4,50 4,35/4,40	4,40	4,16
5	1,0000	20,0	4,40/4,50 4,40/4,50	4,45	3,86
6	1,0002	20,3	4,35/4,35 4,25/4,30	4,31	3,80
7	1,0000	21,0	4,40/4,50 4,35/4,40	4,41	4,02
8	0,9999	21,9	4,15/4,20 4,20/4,20	4,19	3,98
9	1,0001	22,0	4,10/4,20 4,20/4,20	4,18	3,98
10	1,0007	22,8	4,20/4,25 4,20/4,20	4,21	4,16
11	1,0000	23,0	3,75/3,85 3,70/3,75	3,76	3,75
12	1,0000	21,8	4,15/4,20 4,05/4,10	4,13	3,90
13	0,9999	21,1	4,40/4,45 4,45/4,40	4,43	4,05
14	1,0000	22,1	4,10/4,00 4,00/4,00	4,03	3,86
15	1,0001	25,0	4,00/4,15 4,10/4,00	4,06	4,41

Tabelle 5:

P a l a c a s t

Probe Nr.	Proben- gewicht (g)	aufge- fangenes Destil- lat (ml)	ml 0,01 n KMnO ₄	ml 0,01 n KMnO ₄ (Mittelwert)	% Monomer
1	1,0002	23,3	2,90/3,05 3,05/3,05	3,01	3,04
2	1,0000	21,6	3,90/3,95 3,95/3,85	3,91	3,67
3	1,0000	22,5	3,40/3,40 3,30/3,40	3,38	3,29
4	1,0003	21,4	3,70/3,60 3,65/3,75	3,68	3,41
5	0,9999	20,9	3,70/3,75 3,80/3,75	3,75	3,40
6	1,0004	21,1	3,40/3,45 3,40/3,50	3,44	3,14
7	1,0002	22,2	3,60/3,50 3,60/3,50	3,55	3,42
8	1,0003	24,0	3,30/3,30 3,25/3,20	3,26	3,39
9	1,0000	21,4	2,90/2,90 2,90/2,90	2,90	2,69
10	1,0000	22,3	3,15/3,15 3,20/3,20	3,18	3,07
11	0,9999	21,3	3,30/3,30 3,40/3,40	3,35	3,10
12	1,0000	23,2	2,95/3,10 3,05/3,10	3,05	3,07
13	1,0000	21,6	2,95/3,05 2,95/3,00	2,99	2,80
14	1,0000	22,0	3,05/3,05 3,15/3,15	3,10	2,96
15	1,0000	21,2	3,50/3,50 3,50/3,50	3,50	3,22

Tabelle 6: P o l y c a s t

Probe Nr.	Proben- gewicht (g)	aufge- fangenes Destil- lat (ml)	ml 0,01 n KMnO ₄	ml 0,01 n KMnO ₄ (Mittelwert)	% Monomer
1	1,0010	23,0	4,35/4,35 4,35/4,40	4,36	4,35
2	1,0001	22,5	4,95/4,85 5,00/4,80	4,90	4,78
3	1,0001	22,7	3,90/3,85 3,80/3,85	3,85	3,79
4	1,0000	22,9	3,75/3,75 3,90/3,80	3,80	3,78
5	1,0000	23,0	4,00/4,10 4,10/4,05	4,06	4,05
6	1,0000	21,2	4,00/3,95 4,20/4,20	4,09	3,76
7	1,0000	21,7	3,95/4,00 4,00/4,05	4,00	3,77
8	1,0000	24,2	3,85/3,85 3,85/3,85	3,85	4,04
9	1,0000	23,4	4,20/4,25 4,30/4,25	4,25	4,32
10	1,0010	21,2	4,10/4,15 4,15/4,20	4,15	3,81
11	1,0000	23,5	3,80/3,90 3,85/3,85	3,85	3,93
12	1,0001	22,2	4,10/4,20 4,15/4,10	4,14	3,99
13	1,0001	22,9	4,10/4,05 4,10/4,00	4,06	4,04
14	1,0000	27,9	3,05/3,10 3,10/3,05	3,08	3,72
15	1,0001	23,3	3,60/3,70 3,65/3,67	3,65	3,69

5) Statistik

Nach N o g a r e , P e r k i n s u n d H a l e (25) ist bei variierenden Analysen die einzige bedeutsame Variationsquelle der Unterschied zwischen den getrennt voneinander hergestellten Proben. Die erhaltenen Restmonomerwerte sind also tatsächlich so verschieden voneinander, wie es die 15 Zahlenwerte pro Stoff angeben. Exakte Durchführung der angewandten Bestimmungsmethode ist hierbei natürlich Voraussetzung. Die Differenz zwischen den Restmonomerwerten ein und desselben Stoffes ist offenbar begründet durch die geringfügig voneinander abweichenden Bedingungen bei der Probenherstellung, was sich auch durch peinlichste Einhaltung der Verarbeitungsvorschriften nicht vermeiden läßt.

<u>Arithmetische Mittelwerte:</u>	I v o c a s t	4,05
	D u r a f l o w -	
	P o r i t	2,92
	P a l a c a s t	3,18
	P o l y c a s t	3,99

<u>Standardabweichungen:</u>	I v o c a s t	0,21
	D u r a f l o w -	
	P o r i t	0,19
	P a l a c a s t	0,26
	P o l y c a s t	0,30

Vertrauensintervall für die Mittelwerte:

	99 % Vertrauens- intervall	95 % Vertrauens- intervall
Ivocaast	4,05 $\pm$ 0,14	4,05 $\pm$ 0,11
Duraflow-Porit	2,92 $\pm$ 0,13	2,92 $\pm$ 0,10
Palacaast	3,18 $\pm$ 0,17	3,18 $\pm$ 0,13
Polycast	3,99 $\pm$ 0,20	3,99 $\pm$ 0,15

Differenz der Mittelwerte	
Polycast/Palacast	0,81
Polycast/Ivocat	0,06
Polycast/Duraflow-Porit	1,06
Palacast/Duraflow-Porit	0,26
Palacast/Ivocat	0,87
Duraflow-Porit/Ivocat	1,12

Mittels des Verfahrens der Varianzanalyse wurde festgestellt, daß sich die Mittelwerte des Restmonomergehaltes bei folgenden Kunststoffen signifikant unterscheiden (Irrtumswahrscheinlichkeit $\alpha = 1\%$):

Polycast - Palacast
Polycast - Duraflow
Ivocat - Palacast
Ivocat - Duraflow.

Für die Paare Polycast-Ivocat und Palacast-Duraflow war (auf dem 1 %-Niveau) kein Unterschied nachweisbar.

Abb. 6 gibt die Verhältnisse übersichtlich wieder.

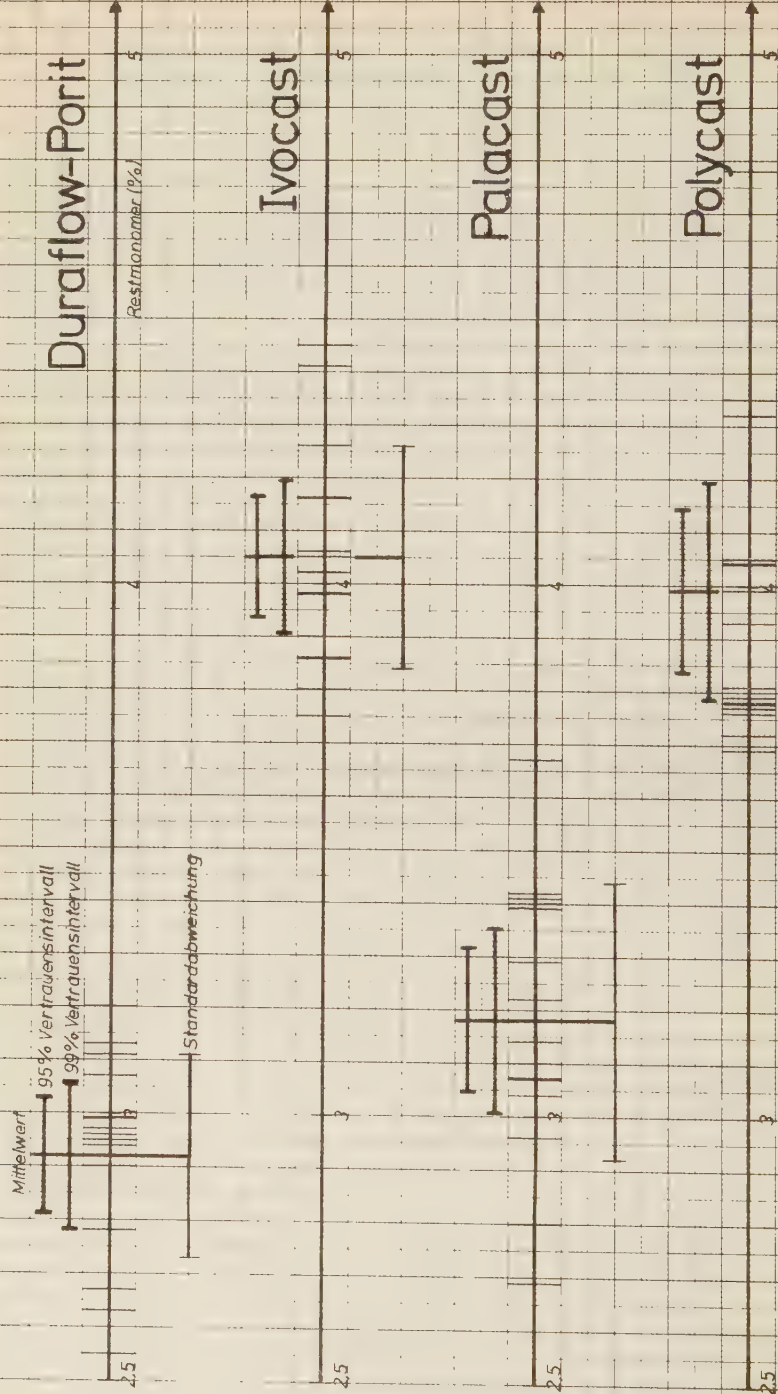
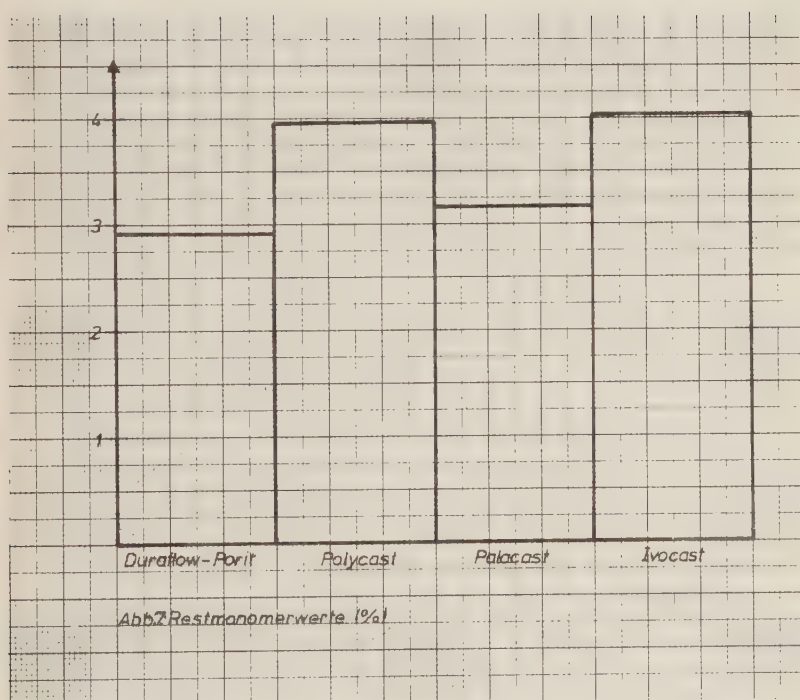


Abb. 6: Restmonomerwerte, Mittelwerte, Standardabweichungen und Vertrauensintervalle



6) Diskussion der Ergebnisse

Die gefundenen Restmonomerwerte (Ivocast: 4,05 %, Duraflo-Porit: 2,92 %, Palacast: 3,18 %, Polycast: 3,99 %) liegen im Bereich derer von Autopolymerisaten (2 - 6 %).

Für die Genauigkeit der erhaltenen Werte spricht die genaue Einhaltung der Verarbeitungsvorschriften für die verschiedenen Materialien, die eingehende Überprüfung des Analysierverfahrens in Vorversuchen an Hand der hier untersuchten Stoffe und die wohl ausreichende Probenanzahl von 15 pro Material.

Angesichts der hohen Anteile des "Weichmachers" Restmonomer ist eine hohe Biegsamkeit für die Gießkunststoffe zu erwarten. Erstaunlich ist daher die geringe Durchbiegung bei Belastung, die zum Beispiel für Palacast vom Hersteller angegeben ist. Elastizitätsmodul und vergleichbare Werte pflegen ja sonst mit steigendem Restmonomergehalt abzusinken (6).

Bezüglich der zu erwartenden biologischen Verträglichkeit der Gießkunststoffe kann man unterschiedlicher Meinung sein, je nachdem wie man die Schädigungsmöglichkeit des Restmonomers prinzipiell beurteilt. Es soll ja nur ein kleiner oberflächlich gelegener Anteil des Gesamtrestmonomers ausgewaschen werden. H e n k e l (13) und B l ü m l e r (3) zum Beispiel fanden bei einem Prothesenkunststoff mit 6,25 % Gesamtrestmonomer nur 0,16 % mit Wasser auslaugbares Monomer und schlossen aufgrund dieses subjektiv niedrig erscheinenden Wertes die Möglichkeit einer Schädigung aus. Andererseits sind nicht nur bei Autopolymerisaten, sondern auch bei Heißpolymerisaten mit Restmonomergehalten um 1 % von einer Vielzahl von Autoren zum Teil erhebliche Folgeerscheinungen beschrieben. Statistisch ausgewertete Massenerhebungen fehlen und die Differentialdiagnose der Schleimhauterscheinungen ist nach wie vor unsicher. Jedenfalls erscheint es ratsam, auch den nur möglicherweise pathogenen Restmonomeranteil niedrig zu halten. Unter diesem Gesichtspunkt sind die für Gießkunststoffe gefundenen Werte beachtenswert hoch und möglicherweise nicht unbedenklich. Die Wirkung kann letztlich nur anhand der klinischen Bewährung beurteilt werden.

7) Zusammenfassung

Die Gießkunststoffe D u r a f l o w - P o r i t, I v o - c a s t, P a l a c a s t und P o l y c a s t wurden auf ihren Gehalt an unpolymerisiertem Methacrylsäuremethylester nach der Polymerisation untersucht. Dabei wurde die Methode der oxydativen Titration nach S.D. N o g a r e, L.R. P e r - k i n s und A.H. H a l e angewandt. Von den in Eisessig gelösten Polymerisatproben wurde das freie Monomer in Form einer Essigsäure-Wasser-Lösung isoliert und seine Konzentration oxydimetrisch bestimmt. Es wurden 15 Proben pro Material untersucht und der Restmonomergehalt als arithmetisches Mittel der Einzelbestsetzungen ermittelt. Es ergaben sich folgende Werte in Gewichtsprozent: Duraflow-Porit: 2,92, Ivocast: 4,05, Palacast: 3,18, Polycast: 3,99. Ob Restmonomergehalte von Prothesen in solcher Höhe von den Patienten reaktionslos toleriert werden, wird sich erst in der klinischen Erprobung der Materialien zeigen.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1 AXELSSON, B.: Methylmetakrylatets restmonomer (En undersökning över urlakningsproblemet)
Odont. Revy 2, 75 (1958)
- 2 BAUER, W.: Schnellmethode zur Bestimmung der Vollständigkeit der Polymerisation von Methacrylharzen. Kunststoffe 40, 94 (1950)
- 3 BLUMLER, G.: Vergleichende Untersuchungen über Art und Menge des Restmonomergehaltes bei dem Prothesenwerkstoff Piacryl IM.
Dtsch. Stomat. 15, 651 - 657 (1965)
- 4 BREUSTEDT, A.
u. A. TAPPE: Fortschritte und Entwicklungstendenzen in der Stomatologie als Folge verbesserter Materialien.
Dtsch. Stomat. 20, 295 - 304 (1970)
- 5 CAUL, H. u.
J.C.SCHOONOVER: A Method for Determining the Extent of Polymerization of Acrylic Resins and its Applications for Dentures.
J. Amer. Dent. Ass. 39, 1 - 9 (1949)
- 6 CAUL, H.,
W. SWEENEY u.
G. PAFFENBARGER: Relationship between Residual Monomer and some Properties of Self Curing Dental Resins.
J. Amer. Dent. Ass. 53, 60 - 63 (1956)
- 7 CAUL, H.,
L. WALL u.
N. ACQUISTA: Determination of Monomer Content of Polymethyl Methacrylate.
J. Amer. Dent. Ass. 53, 56 - 59 (1956)
- 8 DECHAUME, M. u.
M. BRUNEL: Les Manifestations Buccales D'intolérance aux Résines Méthacryliques.
Rev. Stomat. (Paris) 49, 700 - 710 (1948)
- 9 DEWEIN, H.: Einführung in die zahnärztlichen Kunststoffprobleme
Dtsch. zahnärztl. Z. 13, 1345 - 1352 (1958)
- 10 EICHNER, K.: Leitfaden zahnärztlicher Werkstoffe und ihrer Verarbeitung, 2. Aufl. Berlin 1960, S. 67

- 11 FINDEISEN, G.R.: Allergische Erscheinungen durch zahn-
ärztliches Prothesenmaterial
Dtsch. zahnärztl. Z. 12, 455 - 457 (1957)
- 12 GOTTFRIEDSEN, J.P.: Die Gießharztechnik Dent. Lab. (Köln)
(1971) H. 2, S. 19 - 23, H. 3, S. 21 f
- 13 HENKEL, G.: Über die Höhe der Restmonomerabgabe bei
verschiedenen Kunststoffen. Dtsch. Zahn-,
Mund- u. Kieferheilk. 35, 377 - 384 (1961)
- 14 HENNICKE, A.: Die Beziehungen zwischen Allergie und
Erkrankungen der Mundhöhle durch Poly-
methakrylate
Zahnärztl. Welt 58, 392 - 394 (1957)
- 15 HENNICKE, A.: Führen vom werkstofflichen Gesichtspunkt
aus chemisch einwandfreie Polymethakrylat-
Prothesen zu allergischen Erscheinungen?
Dtsch. zahnärztl. Z., 13, 648 - 652 (1958)
- 16 HENNICKE, A.: Die Nachbehandlung von Polymethakrylat-
prothesen zur Verbesserung der Gewebe-
verträglichkeit
Dtsch. Stomat. 9, 22 - 27 (1958)
- 17 HERRMANN, H.W.: Reaktive Veränderung der Kieferschleimhaut
unter Zahnersatz
Zahnärztl. Rdsch. 69, 319 - 324 (1960)
- 18 JANKE, G.: Über das Residualmonomer und die Schnell-
methode nach W. Bauer zur Bestimmung
desselben.
Stoma (Heidelberg) 6, 109 - 118 (1953)
- 19 KOHL, W. u.
E. HEITMANN: Molekulargewichts- und Restmonomerbe-
stimmungen an Paladon bei unterschiedlichen
Anmischungsverhältnissen.
Dtsch. Zahnärztebl. 15, 5 f (1961)
- 20 LANGER, H.: Die Prothesenintoleranz der Mundschleim-
haut
Dtsch. zahnärztl. Z. 15, 849 - 852 (1960)
- 21 LANGER, H.: Das Schleimhautbrennen beim Tragen von
Akrylatplatten
Dtsch. zahnärztl. Z. 11, 1321 - 1327
(1956)
- 22 LEFAUX, R.: Chemie und Toxikologie der Kunststoffe
Mainz 1966, S. 23 ff, S. 112 ff, S. 179 ff

- 23 MARX, H.: Zur Polymerisationsproblematik dentaler Methakrylate
Zahnärztl. Welt 61, 747 - 751 (1960)
- 24 MOHR, H.J.: Untersuchungen über die Ursache akuter Mundschleimhautläsionen nach Applikation von Palavit 55 und Paladon spezial
Dtsch. Zahnärztebl. 11, 113 - 118 (1957)
- 25 NOGARE, S.D.,
L.R. PERKINS u.
A.H. HALE: Determination of Methyl Methacrylate by Oxidative Titration
Analyt. Chem. 24, 512 - 515 (1952)
- 26 PASSOW, H.: Das Residualmonomer
Zahnärztl. Rdsch. 64, 458 f (1955)
- 27 SANTORIK, S.: Neue Untersuchungen über sogenannte selbstpolymerisierende Kunstharze
Schweiz. Mschr. Zahnheilk. 60, 1202 - 1205 (1950)
- 28 SCHNELL u.
BECKER: DBP 940493 (zitiert bei DEWEIN, H.: Einführung in die zahnärztlichen Kunststoffprobleme Dtsch. zahnärztl. Z. 13, 1345 - 1352 (1958))
- 29 SCHRÖDER, A. u.
L. CASTAGNOLA: Die Autopolymerisate
Wien-Innsbruck 1951, S. 21 f
- 30 SCHUBERTH, W. u.
H. MÜLLER: Allergie gegenüber Kunststoff als Verlegenheitsdiagnose
Dtsch. Stomat. 7, 88 - 93 (1957)
- 31 SMITH, D.C. u.
M.E.D. BAINS: The Detection and Estimation of Residual Monomer in Polymethylmethacrylate
J.Dent. Res. 35, 16 - 24 (1956)
- 32 STEUER, D.: Ein Beitrag zur Frage der Residualmonomere in Kunststoffprothesen
Dtsch. Zahnärztebl. 8, 816 - 818 (1954)
- 33 UHLIG, H.: Erscheinungsbild, Ursachen und Behandlung der sogenannten Prothesenstomatitis
Dtsch. Zahnärzte-Kalender 16, 83 - 93 (1957)

- 34 WANNENMACHER, E.: Die Prothese als schädigender Faktor
durch Reizeinwirkung auf die Schleimhaut
Dtsch. zahnärztl. Z. 9, 89 - 104 (1954)
- 35 WEIKART, P.: Werkstoffkunde für Zahnärzte
4. Aufl., München 1966, S. 67 f
- 36 WERNER, M.: Zur Diagnostik der Paladon-Allergie
Allergie u. Asthma 4, 1 - 7 (1958)
- 37 ZACHARIAS, P.O.: Die Polymerisation des Paladons und der
Verbleib der Restmonomere
Zahnärztl. Prax. (1953) H. 24, S. 9 f.

Nachwort:

Recht herzlich danke ich Herrn Professor Marx
für die Überlassung des Themas und die freund-
liche Unterstützung.

LEBENS LAUF

Ich, Peter Michael Dorn, wurde am 19. April 1947 in Neustadt an der Haardt, jetzt Neustadt an der Weinstraße, als Sohn des Dentisten Albrecht Dorn und der Zahnärztin Johanna Dorn, geborene Postel, geboren.

Nach der Grundschule besuchte ich das Staatliche Altsprachliche Gymnasium in Neustadt, wo ich im Frühjahr 1966 die Reifeprüfung ablegte.

Im Sommersemester 1966 begann ich mit dem Studium der Zahnheilkunde in Mainz, wo ich 1968 das Vorphysikum und 1970 das Physikum bestand. Jetzt, nach dem Sommersemester 1972, möchte ich das zahnärztliche Staatsexamen ablegen.

